

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Année scolaire 1899-1900. — N° 1

DOSAGE

DES

ACIDES ORGANIQUES PAR L'ACIDE IODIQUE

EN PRÉSENCE DE L'ACIDE SULFURIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le 1^{er} Février 1900

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

Joseph GALIMARD

Né le 24 mai 1878, à Dijon (Côte-d'Or).



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

Février 1900

FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Année scolaire 1899-1900. — N° 1

DOSAGE

DES

ACIDES ORGANIQUES PAR L'ACIDE IODIQUE

EN PRÉSENCE DE L'ACIDE SULFURIQUE

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE LYON

Et soutenue publiquement le 1^{er} Février 1900

POUR OBTENIR LE GRADE DE PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PAR

Joseph GALIMARD

Né le 24 mai 1878, à Dijon (Côte-d'Or).



LYON

A. REY, IMPRIMEUR-ÉDITEUR DE L'UNIVERSITÉ

4, RUE GENTIL, 4

Février 1900

PERSONNEL DE LA FACULTÉ

MM. LORTET. Doyen.
LACASSAGNE Assesseur.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. PAULET, CHAUVEAU, BERNE.

PROFESSEURS

Cliniques médicales.	{	MM. LÉPINE.
Cliniques chirurgicales.	{	BONDET.
Clinique obstétricale et Accouchements.		OLLIER.
Clinique ophtalmologique.		PONCET.
Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.		FOCHIER.
Clinique des maladies mentales.		GAYET.
Physique médicale.		GAILLETON.
Chimie médicale et pharmaceutique.		PIERRET.
Chimie organique et Toxicologie.		MONOYER.
Matière médicale et Botanique.		HUGOUNENQ.
Zoologie et Anatomie comparée.		CAZENEUVE.
Anatomie.		FLORENCE.
Anatomie générale et Histologie.		LORTET.
Physiologie.		TESTUT.
Pathologie interne.		RENAUT.
Pathologie externe.		MORAT.
Pathologie et Thérapeutique générales.		TEISSIER.
Anatomie pathologique.		AUGAGNEUR.
Médecine opératoire.		MAYET.
Médecine expérimentale et comparée.		TRIPPIER.
Médecine légale.		POLLOSSON (M.)
Hygiène.		ARLOING.
Thérapeutique.		LACASSAGNE.
Pharmacie.		BARD.
		SOULIER.
		CROLAS.

PROFESSEUR ADJOINT

Clinique des Maladies des Femmes.	LAROYENNE.
---	------------

CHARGÉS DE COURS COMPLÉMENTAIRES

Clinique des Maladies des Enfants.	WEILL, agrégé.
Maladies des voies urinaires.	CHANDELUX —
Maladies des oreilles, du nez et du larynx.	LANNOIS, —
Accouchements.	POLLOSSON (A.) —
Propédeutique médicale.	ROQUE, —
Propédeutique chirurgicale.	GANGOLPHE. —
Botanique.	BEAUVISAGE. —

AGRÉGÉS

MM.	MM.	MM.	MM.
BEAUVISAGE.	COURMONT.	VALLAS.	PAVIOT.
ROUX.	DEVIC.	SIRAUD.	NOVÉ-JOSSERAND
POLLOSSON (A.)	COLLET.	DURAND.	BÉRARD.
ROCHET.	BOYER.	DOYON.	SAMBUC.
ROLLET.	BARRAL.	PIC.	BORDIER.
CONDAMIN.	MOREAU.		

M. BEAUDUN, Secrétaire.

EXAMINATEURS DE LA THÈSE

M. CROLAS, Président ; M. MOREAU, Assesseur ;

MM. SAMBUC et CAUSSE, Agrégés.

La Faculté de médecine de Lyon déclare que les opinions émises dans les Dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner ni approbation ni improbation.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MA GRAND'MÈRE

Faible tribut de reconnaissance filiale.

J. GALIMARD

A MES FRÈRE ET SŒURS

A MADAME ET MONSIEUR MONGENET

A mon Président de Thèse

M. CROLAS

Professeur à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon,
Officier de la Légion d'Honneur.

A M. CAUSSE

Chargé de Cours à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lyon.

J. GALIMARD

Dans l'étude que nous présentons aujourd'hui, notre part y est modeste, et nous voudrions dire celle qui revient aux maîtres dont nous avons suivi les leçons et les conseils.

A eux nous devons attribuer tout le mérite de ce travail, si toutefois il nous est permis de parler de mérite dans une œuvre qui, en passant par nos mains, peut se trouver amoindrie, et dont l'appréciation est encore laissée à leur jugement.

L'initiative de la thèse nous a été suggérée par M. le professeur Crolas ; malgré les difficultés toujours inhérentes à un premier travail, nous n'avons pas hésité à suivre sa pensée, comptant sur sa bienveillance et sur ses conseils ; qu'il me soit permis ici de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Les présentes recherches sont un développement d'une méthode de dosage due à M. Causse. Nous avons apporté à ce procédé un perfectionnement consistant à agir en présence de l'acide sulfurique ; par là il nous a été permis d'instituer une méthode de dosage général s'appliquant, ainsi que nous l'exposerons dans cette

thèse, aux acides à fonction mixte et aux acides à fonction simple.

C'est en nous appuyant sur les conférences pour les travaux pratiques de troisième année de pharmacie d'une part ; d'autre part, grâce à une circonstance favorable, celle d'avoir été préparateur de ces mêmes travaux pratiques, que nos efforts furent secondés, bien des difficultés aplanies ; ce qui nous a permis d'atteindre le but proposé sans nous heurter à de trop grandes lenteurs.

L'éloge qui nous est permis ici et auquel les professeurs ont le droit d'être sensibles, est celui qui se dégage du travail de l'élève. Celui-là, nous voudrions le leur avoir donné dans les pages qui suivent. Elles sont leur œuvre avant d'être la nôtre. Puissent-elles apporter aux membres distingués de la Faculté de Lyon, comme aussi à nos premiers maîtres de l'Ecole de Dijon, dont nous nous rappelons les leçons et les conseils, une preuve que leur dévouement et leurs efforts n'ont pas été inutiles ; et si, par notre faute, ils ne reconnaissent pas dans cette étude les traces fidèles de l'enseignement reçu, nous les prions de vouloir bien y retrouver une expression vraie et une marque sincère de notre respectueuse gratitude.

Notre travail se divise en trois parties :

Dans la première nous faisons l'exposé bibliographique de la question ; certains travaux nous intéres-

sent particulièrement, tels sont ceux de M. Causse et celui de M. Gautier ; cette étude sera faite en commençant par les plus anciens mémoires parus ;

Dans la deuxième partie, nous parlerons de la réaction elle-même ;

Dans la troisième partie, nous exposerons notre méthode de dosage, décrirons l'appareil dont nous nous sommes servi et donnerons quelques-uns des résultats obtenus.

DOSAGE

DES

ACIDES ORGANIQUES PAR L'ACIDE IODIQUE

En présence de l'acide sulfurique.

I

L'acide iodique est employé depuis quelques années pour doser certains corps, soit en chimie minérale, soit en chimie organique.

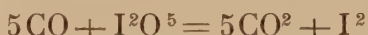
Ces dosages sont fondés sur ce que l'acide iodique, dans certaines conditions de température ou de concentration, perd de l'iode et fixe de l'oxygène sur le corps étudié. Parmi ces dosages nous citerons l'oxyde de carbone (MM. Gautier, Nicloux), l'antimoine (M. Causse), les iodures (MM. Gooch et Walker), les paradiphénols etc.

Nous allons résumer en quelques mots les travaux parus jusqu'à ce jour.

M. Ditte a montré que « l'oxyde de carbone est sans action à froid sur l'acide iodique, mais quand on chauffe avec une lampe un des points de cet acide, la réaction commence avec production d'iode et d'acide carbonique, la chaleur dégagée suffit quand le courant gazeux n'est pas très lent, pour que la réaction con-

tinue d'elle-même, et que l'acide iodique soit entièrement décomposé ; » Il en est de même de l'anhydride sulfureux (*C. R. Acad. des sciences*, t. LXX, p. 621).

Reprenant ce travail, M. A. Gautier dosa l'oxyde de carbone dilué dans l'air, et un de ses élèves, M. H. Hélier, en parla pour la première fois dans sa thèse de doctorat ès sciences intitulée : *Recherche sur les combinaisons gazeuses*. L'acide carbonique donné par la réaction suivante :



est recueilli et dosé. Cette réaction a lieu même lorsque l'oxyde de carbone est dilué de 20.000 fois son volume d'air ; la température à laquelle se fait cette opération varie entre 45 et 60 degrés.

L'acétylène, l'éthylène sont difficilement oxydables. (A. Gautier, *C. R.*, t. CXXVI, p. 793 et p. 931).

En même temps que M. Gautier étudiait CO dans l'air, travail sur lequel nous reviendrons ultérieurement, M. Nicloux dosait aussi l'oxyde de carbone de l'air par l'acide iodique ; mais au lieu de recueillir et doser l'acide carbonique formé, il dose l'iode, et pour cela, il emploie la méthode colorimétrique.

Les vapeurs d'iode arrivent dans une solution alcaline rendue acide par l'acide sulfurique additionné d'un peu de nitrite de soude et de chloroforme, ce dernier s'empare de l'iode resté libre grâce à la présence de l'acide sulfurique nitreux. Il compare ensuite la teinte prise par le dissolvant avec celle obtenue dans les mêmes conditions en prenant une solution titrée d'iodure de potassium.

M. II. Causse, étudiant les combinaisons antimonio-phénoliques, a donné un procédé de dosage de l'antimoine basé sur ce fait, que l'acide antimonieux, libre ou combiné mis en présence d'acide iodique, passe à l'état d'acide antimonique, tandis qu'une quantité d'iode proportionnelle au poids d'acide iodique décomposé est mise en liberté, d'après l'équation :



L'iode recueilli est dosé par une solution titrée d'hyposulfite de soude en présence de l'empois d'amidon récent. Cette méthode s'applique non seulement à l'antimoine, mais encore à ses combinaisons et, en particulier, à l'émétique.

L'acide arsénieux donne lieu à la même réaction, et peut être dosé par le même procédé.

MM. Gooch et Walker emploient l'acide iodique dans le dosage des iodures, après acidification par l'acide sulfurique. Ils se basent sur la réaction suivante :



La détermination de l'iode libre est faite au moyen d'une solution titrée d'un arsénite alcalin.

En chimie organique nous trouvons jusqu'ici les travaux récents de MM. Vitali, Valeur, Béhal.

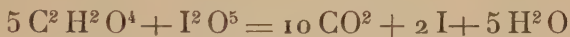
M. Vitali remarqua que l'acide urique, en présence d'un oxydant tel que l'acide iodique, se transforme en alloxane, puis en alloxantine, avec mise en liberté d'iode.

M. Causse a donné cette année un procédé de dosage de l'acide urique (janvier 1900) ; cet acide chauffé en

II

ACTION DE L'ACIDE IODIQUE SUR LES ACIDES ORGANIQUES

Les acides organiques et, en particulier, les acides formique, oxalique, malonique sont oxydés par l'acide iodique. Mais l'oxydation est toujours incomplète, elle ne devient régulière qu'en présence de l'acide sulfurique ; de l'iode est mis en liberté et de l'acide carbonique se dégage :



Avant d'étudier cette action, nous parlerons de celle de l'acide sulfurique sur l'acide iodique, et pour cela nous aurons recours au mémoire de M. Paul Chrétien. (*C. R.*, t. CXXIII, p. 814).

L'acide iodique est soluble dans $\text{SO}^4 \text{ H}^2$, qui en dissout 1/5 de son poids à 200 degrés. La dissolution s'effectue avec un léger dégagement d'oxygène, mais l'acide iodique ne paraît pas s'être transformé.

Il n'en est pas de même de l'iode. L'iode, peu soluble dans l'acide sulfurique, s'y dissout au contraire très bien à la faveur de l'acide iodique ; des cristaux jaunes se forment, et ceux-ci, projetés dans l'eau, se dé-

composent instantanément en donnant de l'iode et de l'acide sulfurique (P. Chrétien).

D'après le même auteur, ces cristaux auraient pour formule :

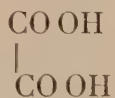


Ce mémoire est intéressant pour nous, car nous avons toujours remarqué que l'acide sulfurique en présence de l'acide iodique, même en petite quantité, retenait une certaine partie de l'iode, et que pour mettre celui-ci en liberté il fallait ajouter de l'eau en proportion variable.

Les acides organiques, par l'action de l'acide iodique, ont leur molécule détruite, et c'est l'oxyde de carbone formé qui agit alors sur l'acide iodique en excès, pour se transformer en acide carbonique. Cette destruction a lieu en présence de l'acide iodique seul, pour les acides formique, acétique, oxalique. Pour l'acide formique elle commence à froid, tandis que pour l'acide oxalique elle ne commence guère qu'autour de 60 degrés, et ici la solution d'acide iodique mise en œuvre doit être beaucoup plus concentrée.

L'action d'un mélange d'acide iodique et d'acide sulfurique semble avoir une relation directe avec la présence des groupements CH^2 contenus dans les molécules.

Ainsi l'acide oxalique

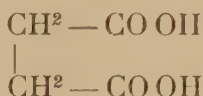


ne contenant pas de groupe CH^2 est attaqué facilement

par l'acide iodique, quelques gouttes d'acide sulfurique oxydent complètement le produit. L'homologue supérieur de l'acide oxalique, c'est-à-dire l'acide malonique



contenant une fois le groupe CH^2 ne donne rien avec l'acide iodique seul, l'oxydation n'a lieu qu'en présence de l'acide sulfurique; mais si nous continuons à nous élever dans la série de ces acides et que nous prenions l'acide succinique contenant deux groupements CH^2 ,



la réduction est longue et pénible, il faut le double d'acide sulfurique; et plus les groupements CH^2 seront nombreux, plus la réaction sera difficile.

Nous avons là une relation existant entre la présence de ces groupes CH^2 et la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour mettre en jeu la réaction, laquelle quantité est directement proportionnelle au nombre de CH^2 comme nous le montrerons par la suite.

Il était intéressant de savoir si cette réaction avait lieu avec les acides à fonction mixte, qui, outre le groupe CH^2 , possèdent une fonction alcoolique. Nous avons fait des expériences dans ce sens, qui ont été concluantes, mais, nous nous bornerons, dans cette thèse, à examiner cette action sur les acides alcools tels que l'acide malique et l'acide tartrique. Ces acides, par la présence d'un ou de plusieurs oxhydryles OH , devaient être plus oxydables que les acides précédents à fonction simple : c'est ce que l'expérience a prouvé.

En effet, l'acide tartrique possédant deux fonctions acides et deux fonctions alcools est facilement oxydé par le mélange sulfurico-iodique ; quant à l'acide malique, possédant deux fonctions acides, une fonction alcool, mais aussi un groupement CHI^2 comme l'indique sa formule :

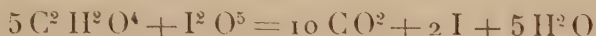


son oxydation est facile, il est vrai, mais plus longue que la précédente, quoique commençant à la température ordinaire.

En résumé, nous dirons que l'oxydation devient de plus en plus difficile à mesure que le nombre des groupements CHI^2 augmente dans la molécule, et nous pouvons dire que par suite de la présence d'un ou plusieurs groupes oxyhydrides cette action est beaucoup plus vive et nécessite moins d'acide sulfurique.

Nous avons aussi remarqué que, quoique ajoutant de plus fortes proportions d'acide sulfurique quand nous élevons dans la série, nous sommes obligés de chauffer à une température plus élevée. En un mot, l'oxydation devient de plus en plus difficile, mais elle a lieu.

La mise en liberté de l'iode



dans ces diverses réactions, nous a porté à doser celui-ci et nous a fourni de bons résultats.

L'on peut, ou doser l'iode par une solution $\frac{\text{N}}{10}$ d'hyposulfite de soude, comme l'a fait M. Causse dans le dosage de l'antimoine, ou doser l'acide carbonique comme l'a fait M. Gauthier pour le dosage de l'oxyde de carbone dans l'air.

III

DOSAGE DES ACIDES ORGANIQUES PAR L'ACIDE IODIQUE

Cette méthode de dosage revient à une détermination d'iode, et, pour cela, il faut les solutions suivantes :

1° Une solution iodique, que l'on obtient en dissolvant 50 grammes de cet acide dans 250 centimètres cubes d'eau distillée. Il est bon de laisser reposer, puis de décantier, afin de séparer l'iodate de baryte qui accompagne souvent l'acide iodique du commerce (Causse) ;

2° Une solution $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude, telle que 1 centimètre cube égale 0^{gr}0127 d'iode ;

3° Une solution d'iodure de potassium à $\frac{1}{5}$.

L'empois d'amidon n'est pas absolument nécessaire dans le dosage de l'iode par l'hyposulfite de soude ; il suffit d'ajouter cette dernière solution jusqu'à décoloration complète de la liqueur ; ce moment est très visible lorsqu'on a soin de placer une feuille de papier blanc sous le verre à expérience et de suivre attenti-

vement le moment de la disparition de toute teinte jaune.

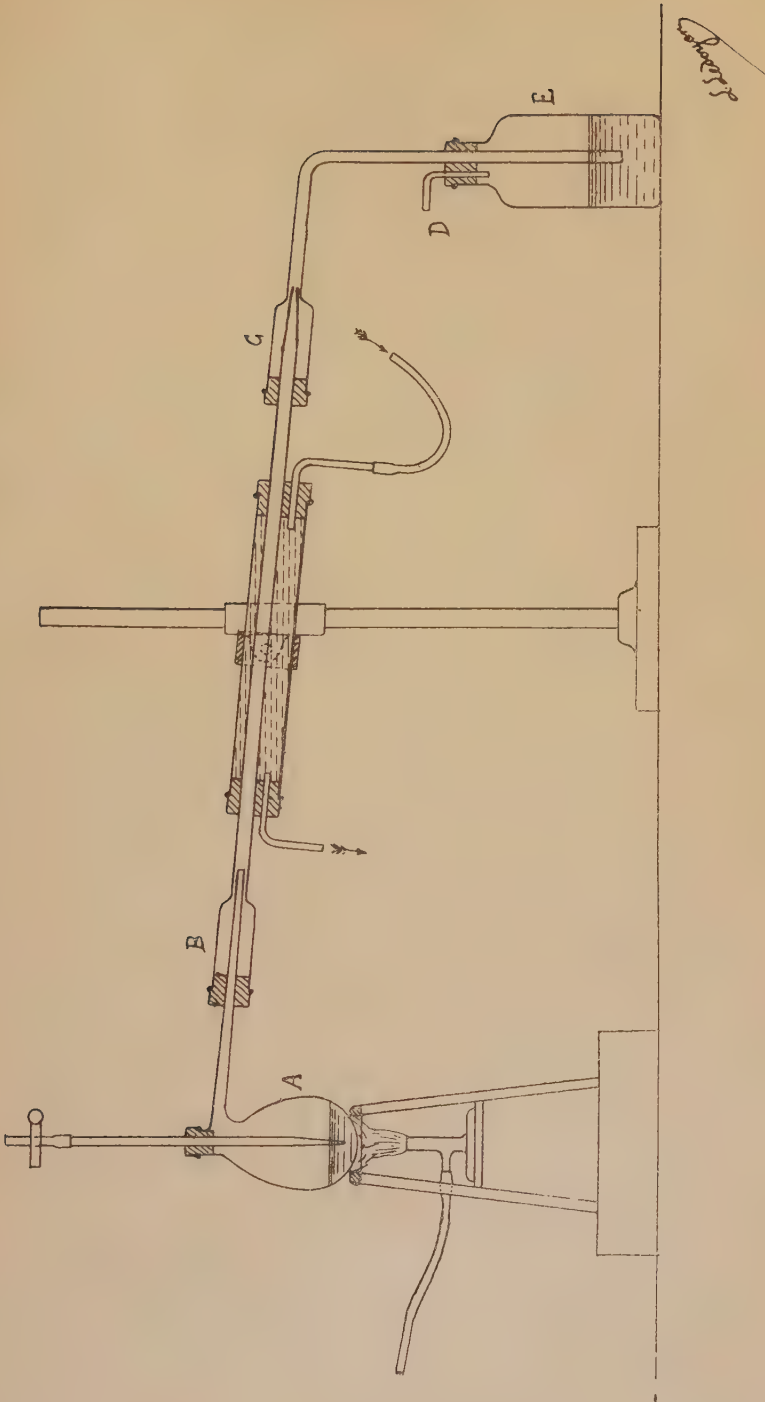
L'appareil dont on peut faire usage est celui de Mohr, mais l'opération étant assez longue, le tube à boule s'échauffe trop et les vapeurs d'iode ne se condensent qu'en partie; d'un autre côté les absorptions sont à craindre.

Aussi, avons-nous eu recours à l'appareil suivant :

Il se compose essentiellement d'une cornue tubulée de 250 à 300 centimètres cubes, la tubulure est munie d'un bouchon en caoutchouc traversé par un tube effilé à la partie inférieure, la partie supérieure est munie d'un tube en caoutchouc pouvant être fermé par une pince de Mohr. Le col de la cornue, préalablement étiré, vient s'engager dans un tube à entonnoir, qui traverse un réfrigérant de Liebig et sert à condenser les vapeurs d'iode; la partie inférieure vient elle-même s'engager dans un second tube identique au premier, mais recourbé à angle droit. Ce dernier plonge dans un flacon de 150 à 200 centimètres cubes, destiné à contenir la solution d'iodure de potassium à $\frac{1}{5}$.

Une petite portion de l'iode mis en liberté, vient se dissoudre dans la solution iodurée, mais la presque totalité des vapeurs se trouve condensée dans le tube refroidi. Une fois l'opération terminée, il est facile de faire passer quelques centimètres cubes de la solution d'iodure de potassium et un léger filet d'eau distillée pour détacher l'iode et laver complètement le tube.

L'opération est rendue beaucoup plus facile, si l'on a soin d'ajouter dans le mélange contenu dans la cornue



un petit fragment de marbre. Un peu d'acide carbonique se dégage, il est vrai, mais il n'influe aucunement sur le résultat, puisque nous ne recueillons et ne titrons que l'iode; il a l'avantage d'empêcher bon nombre d'absorptions. Le sulfate de chaux formé se dépose au fond de la cornue à la fin de l'opération.

Pratique générale de l'opération. — 10 à 20 centigrammes d'acide organique, tel que l'acide malonique, étant introduits dans la cornue avec un fragment de marbre, on ajoute environ 10 à 15 centimètres cubes de la solution d'acide iodique, soit un excès, et de l'acide sulfurique en quantité convenable. On adapte le col de la cornue dans le tube à entonnoir, on met 30 à 40 centimètres cubes de solution iodurée dans le flacon condenseur, et on fait passer le courant d'eau dans le réfrigérant. Au moyen d'un bec Bunsen on chauffe légèrement puis progressivement. Le liquide se colore en rose, de l'iode est mis en liberté, tandis que de l'acide carbonique se dégage. On chauffe ainsi jusqu'à décoloration complète du liquide contenu dans la cornue, on retire alors la source de chaleur et on laisse refroidir.

Le liquide, au repos, redevient rose en peu d'instant, une nouvelle quantité d'iode apparaît et se précipite, tandis que l'atmosphère de la cornue se remplit de vapeurs violettes; on est obligé de refroidir, car les dernières parties de l'iode libre ayant une tension de vapeur égale à la tension de la vapeur d'eau ne distillent plus. On chauffe une deuxième fois jusqu'à décoloration complète, puis on laisse encore refroidir. On ajoute alors de l'eau distillée froide dans la cornue;

pour faire cette opération, on introduit par le tube en caoutchouc 10 à 20 centimètres cubes d'eau en se servant d'une pipette, et pour rendre cette introduction plus facile, il est aisé de faire le vide dans l'appareil avec une trompe à eau, le tube D du flacon condenseur étant destiné à cet effet.

L'iode, qui se trouvait en dissolution dans l'acide sulfurique grâce à l'excès d'acide iodique, est aussitôt rendu libre, le liquide prend une teinte rouge; on porte alors à l'ébullition une dernière fois jusqu'à dissolution complète.

A ce moment, l'opération peut être considérée comme terminée. L'iode se trouve en partie dissous dans la solution d'iodure de potassium, en partie condensé dans le tube du réfrigérant. On enlève la cornue et on lave soigneusement le reste de l'appareil avec 10 à 20 centimètres cubes de la solution iodurée et un peu d'eau distillée.

Les eaux de lavage sont recueillies et mélangées à la solution d'iodure de potassium contenant déjà de l'iode en dissolution: la burette étant garnie de la solution

$\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude, on laisse tomber ce réactif jusqu'à décoloration complète. On note le volume; du nombre de centimètres cubes obtenus, on déduit le poids d'iode correspondant, et de ce poids celui de l'acide mis en œuvre par la réaction, suivant les équations particulières à chaque cas et que nous indiquons plus loin.

Nota. — Chaque fois qu'on enlève la source de chaleur, il est bon de desserrer la pince de Mohr, afin de permettre les rentrées d'air.

Nous ne parlerons ici que du dosage des acides oxalique, malonique, succinique, et des acides malique et tartrique. Mais la méthode suivie peut servir pour bien d'autres acides.

A. Acide oxalique.



L'acide oxalique donne lieu à la réaction suivante :



D'après cette équation, 254 parties d'iode correspondent à 450 parties d'acide oxalique anhydre et 630 d'acide oxalique hydraté ;

D'où 1 partie d'iode correspond à 1,771 de $\text{C}^2 \text{H}^2 \text{O}^4$ et à 2,481 $\text{C}^2 \text{H}^2 \text{O}^4 \cdot 2\text{H}^2 \text{O}$.

Si nous désignons par n le nombre de centimètres cubes obtenus de la solution $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude et par P le poids d'iode correspondant, nous aurons la relation :

$$P = 0,0127 \times n$$

Le poids d'acide oxalique anhydre ou de l'acide hydraté sera donné par l'une des deux équations :

$$P \times 1,771 = \text{C}^2 \text{H}^2 \text{O}^4 \cdot \cancel{2\text{H}^2 \text{O}}$$

$$P \times 2,481 = \text{C}^2 \text{H}^2 \text{O}^4 \cdot 2\text{H}^2 \text{O}$$

Nous avons employé de l'acide oxalique pur ; pour cela nous l'avons fait cristalliser deux fois dans l'eau, nous avons recueilli les cristaux, que nous avons essorés à la trompe puis desséchés entre deux doubles de papier filtre. Pour nous assurer de leur pureté, nous

avons fait un dosage au permanganate de potasse, en prenant comme prise d'essai 20 centigrammes de cet acide.

Ces 20 centigrammes correspondent à 6 c.c., 3 d'une solution titrée de permanganate de potasse à 16 pour 1000 1 c.c. de cette solution correspondant à 0,0315 d'acide oxalique cristallisé, 6 cc., 3 correspondront à 0,1984, soit une teneur de 99,2 pour 100 en acide oxalique hydraté.

Nous avons employé alors l'acide iodique sur ce même acide oxalique cristallisé, et nous avons remarqué que la présence de 2 à 3 centimètres cubes d'acide sulfurique favorisait la réaction et donnait de meilleurs résultats.

L'appareil étant monté comme nous l'avons indiqué, on pèse 0,20 d'acide oxalique cristallisé, on les introduit dans la cornue avec un petit morceau de marbre, puis on ajoute 10 à 15 centimètres cubes de la solution iodique et 2 c.c. d'acide sulfurique pur; préalablement 30 c.c. de solution iodurée ont été introduits dans le flacon condenseur destiné à recueillir l'iode. Le liquide se colore légèrement, on chauffe jusqu'à ce que l'atmosphère de la cornue et le col ne contiennent plus de vapeurs violettes. On laisse refroidir la cornue, après avoir desserré la pince de Mohr, de l'air froid rentre dans l'appareil, une nouvelle quantité d'iode apparaît. On chauffe jusqu'à décoloration et on introduit 5 c.c. d'eau distillée. On porte à l'ébullition, que l'on maintient un moment. Toutes les vapeurs violettes ayant été entraînées par la vapeur d'eau, on laisse refroidir l'appareil; on enlève la cornue et on fait passer un filet d'eau additionnée d'iodure de potassium dans les tubes

à entonnoir. L'iode étant complètement dissous dans cette solution iodurée, est titré à l'hyposulfite ; soit n le nombre de centimètres cubes obtenus.

$$n \times 0,0127 \times 1,771 = C^2 H^2 O^4$$

$$n \times 0,0127 \times 2,481 = C^2 H^2 O^4, 2 H^2 O$$

On obtient ainsi le poids d'acide oxalique employé. Voici quelques-uns de nos résultats :

1° *Acide oxalique cristallisé 0,20 ; acide sulfurique 2 c.c., acide iodique 10 cc.*

Trouvé hyposulfite de soude 6 c.c., 3.

D'où :

$$C^2 H^2 O^4 2 H^2 O = 6,3 \times 0,0127 \times 2,481$$

soit 0,198 pour 20 centigrammes et pour 100, 99 pour 100 d'acide hydraté pur.

2° *Acide oxalique cristallisé 0,30 ; acide iodique 10 c.c., pas d'acide sulfurique.*

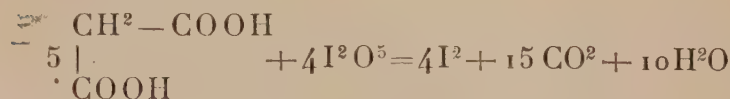
Ici nous avons eu un rendement inférieur dû à l'absence d'acide sulfurique, trouvé hyposulfite 9 c.c., 3.

D'où 0,293 d'acide oxalique cristallisé, soit 97,6 pour 100.

B. Acide malonique

$$C^3 H^4 O^4 = 104$$

La réaction suivante a lieu pour l'acide malonique, lorsque celui-ci est en présence d'acide iodique et d'acide sulfurique.



D'après ce fait, 104 étant le poids moléculaire de

l'acide malonique, 1016 I correspondent à 5 / 104 d'acide malonique, soit 520, d'où une partie d'iode correspond à 0,5119 de cet acide. Si nous désignons par P le poids d'iode trouvé, nous aurons la relation :

$$P \times 0,5119 = \text{acide malonique}$$

Préalablement, nous avons purifié de l'acide malonique par cristallisation dans l'eau, les cristaux ont été desséchés dans une étuve à 100 — 105 degrés, nous en avons pris le point de fusion, que nous avons trouvé compris entre 129 et 130 degrés (Cazeneuve, 132°).

On pèse 0,10 de cet acide, on les introduit dans la cornue avec un fragment de marbre et un mélange formé de 10 c.c. d'acide sulfurique pur et 10 c.c. de la solution d'acide iodique.

On chauffe légèrement, puis progressivement, comme nous l'avons dit plus haut, l'appareil se remplit de vapeurs violettes qui viennent se condenser dans le réfrigérant ; quand elles ont disparu de la cornue, on laisse refroidir, on desserre la pince de Mohr. De l'iode étant remis en liberté, on chauffe jusqu'à décoloration ; si on arrête l'opération à ce moment et qu'on titre l'iode, on trouve une différence en moins de 1/5, l'acide sulfurique contenu dans la cornue retient cet iode en dissolution. On ajoute 30 c.c. d'eau distillée froide, l'atmosphère et le liquide de la cornue se colorent aussitôt, on chauffe jusqu'à décoloration complète. L'iode étant recueilli et dissous dans la solution iodurée,

est titré avec la solution $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude.

Soit n le nombre de centimètres cubes obtenus,

$$n \times 0,0127 \times 0,5119 = C^3 H^4 O^4$$

1° *Acide malonique* 0 gr. 10, *acide iodique* 10 c.c.,
acide sulfurique 10 c.c.

Trouvé hyposulfite 15 c.c. 3, d'où :

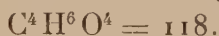
$15,3 \times 0,0127 \times 0,5119 = 0,0994$ d'acide malonique,
soit la proportion de 99,4 pour 100 d'acide pur.

2° *Acide malonique*, 0,10; *acide sulfurique* 10 c.c.;
acide iodique, 10 c.c.

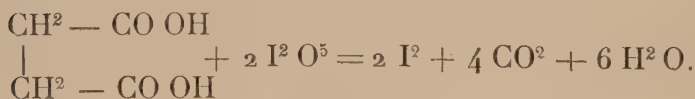
Nous avons titré l'iode en deux fois, la première fois,
quand le mélange sulfurico-iodique a été décoloré, à
ce moment nous n'avions pas ajouté d'eau : trouvé
hyposulfite 12 c.c., soit 0,078 d'acide malonique; nous
avons alors introduit 27 c.c. d'eau afin de mettre en
liberté l'iode dissous dans l'acide sulfurique, nous
l'avons recueilli et titré :

Trouvé hyposulfite, 3 c.c. 1, soit 0,0201,
ce qui donne pour le tout 15 c.c. 1, soit 98 pour 100;
l'acide sulfurique tenait donc en dissolution $\frac{1}{5}$ de l'iode
libre que l'eau a dégagé.

C. **Acide succinique.**



L'acide succinique donne lieu à la réaction.



et

$$118 C^4 H^6 O^4 = 4 \times 127 I$$

d'où

$$1 \text{ I} = \frac{118}{508} \text{ soit } 0,2322 \text{ acide succinique.}$$

En désignant par P le poids d'iode trouvé, nous aurons la relation

$$P \times 0,2322 = \text{acide succinique.}$$

Le dosage de l'acide succinique est le plus long parmi ceux que nous présentons, ce qui tient, comme nous l'avons dit plus haut, à la présence de deux groupes CH^2 dans la molécule.

L'acide succinique dont nous nous sommes servi était pur, son point de fusion était compris entre $178^{\circ}5$ et $179^{\circ}5$ (Cazeneuve, 180 degrés).

On pèse 10 centigrammes de cet acide, on les introduit dans la cornue avec un petit fragment de marbre, 10 c.c. d'acide iodique à $\frac{1}{5}$ et 20 c.c. d'acide sulfurique.

Quoique en présence de cette grande quantité d'acide sulfurique, la réaction ne commence pas à froid. On chauffe, le liquide prend une teinte jaune clair, mais de l'iode n'est pas mis en liberté. Il faut laisser refroidir : par le refroidissement la réaction s'accroît, et à ce moment, si on chauffe, l'opération continue. Quand toutes les vapeurs violettes ont disparu de la cornue, on fait une ou deux rentrées d'air et on ajoute 50 à 60 c.c. d'eau distillée froide. On chauffe à l'ébullition jusqu'à décoloration complète, et on la maintient quelque temps pour bien chasser l'iode de la cornue. On enlève cette dernière, on lave les tubes à entonnoir, et l'iode étant recueilli, on titre à l'hyposulfite. Soit n le nombre de centimètres cubes

$n \times 0,0127 \times 0,2322$ acide succinique

Acide succinique, 0,10; *acide iodique*, 10 c.c.;
acide sulfurique, 20, c.c.

Trouvé hyposulfite 33 c.c. 7.

soit

$33,7 \times 0,0127 \times 0,2322 = 0,09937$ acide succinique,
d'où une teneur de 99,37 pour 100 d'acide pur.

La réaction n'a pas lieu si l'acide sulfurique est dilué à $\frac{1}{4}$, l'acide doit être concentré, la proportion de solution d'acide iodique ajoutée ne doit pas excéder 10 c.c. en teneur d'eau.

D. Acide malique.



La réaction de l'acide malique sur l'acide iodique est la suivante :



de cette formule nous déduisons que 1524 parties d'iode correspondent à 670 parties d'acide malique, et 1 partie d'iode à 0,4396.

Soit P le poids d'iode obtenu, $P \times 0,4396$ donnera le poids d'acide malique mis en œuvre.

Cette réaction se fait très bien : aussitôt que le mélange sulfurico-iodique est en contact avec l'acide malique, l'iode est mis en liberté, ce qui montre bien ici la présence d'un groupe OH,



L'acide malique que nous avons employé avait son

point de fusion à $99^{\circ}5$, au lieu de 100 degrés (Caze-neuve).

Préalablement séchés entre deux doubles de papier filtre, nous avons pesé 5 centigrammes de ces cristaux, et nous les avons introduits dans la cornue avec un petit fragment de marbre.

D'autre part, nous faisons un mélange contenant 20 c.c. d'acide sulfurique et 10 c.c. de solution d'acide iodique à $\frac{1}{5}$. Au moyen d'un entonnoir ou d'une pipette on introduit ce mélange dans la cornue, et comme de l'iode est de suite mis en liberté, il faut se servir du tube en caoutchouc pour l'introduction, la cornue ne devant pas être débouchée de peur d'une perte en iode.

On chauffe jusqu'à décoloration, on fait une rentrée d'air, on chauffe une deuxième fois, et on introduit 40 c.c. d'eau; l'iode restant est mis en liberté et chassé par ébullition. On le recueille comme nous l'avons dit et, l'appareil étant lavé, on titre à l'hyposulfite; n étant le nombre de centimètres cubes d'hyposulfite trouvé, nous avons la relation

$$n \times 0,0127 \times 0,439 = \text{ac. malique}$$

1° acide malique 0,10, acide iodique 10 c.c., acide sulfurique 10 c.c.

Trouvé hyposulfite 17 c.c., soit

$$17 \times 0,0127 \times 0,439 = 0,094$$

Ce résultat tient très probablement à ce que l'acide sulfurique est en trop faible quantité.

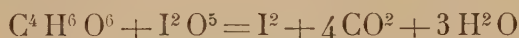
2° *acide malique* 0,05, *acide iodique* 10 c.c., *acide sulfurique* 20 c.c.

Trouvé hyposulfite 9 c.c., 1, soit 0,0497 d'acide malique pour 5 centigrammes, soit 99,46 pour 100.

E. **Acide tartrique.**



L'acide tartrique traité par l'acide iodique donne lieu à la réaction :



d'après ces faits, 254 I correspondent à 150 d'acide tartrique, d'où :

$$1 I = \frac{150}{254} \text{ soit } 0,5787 \text{ ac. tartrique}$$

et si nous désignons par P le poids d'iode obtenu, nous aurons la relation suivante :

$$P \times 0,5787 = C^4 H^6 O^6$$

Nous avons pris une certaine quantité d'acide tartrique pur, nous l'avons fait cristalliser dans l'eau à deux reprises différentes, les cristaux ayant été séchés au voisinage de 100 degrés, puis entre des doubles de papier filtre, nous avons pris le point de fusion de ces cristaux, il était compris entre 168° et 169°, d'après le Codex, ils fondent vers 170 degrés.

Nous avons alors essayé le dosage par l'acide iodique en prenant 0,10 d'acide tartrique purifié, 10 c.c. de solution iodique et 20 c.c. d'acide sulfurique, et en ayant toujours soin d'ajouter le fragment de marbre. L'on chauffe pendant quelques minutes, la liqueur se

colore en jaune, mais aucunes vapeurs violettes n'apparaissent. Il faut laisser refroidir, l'iode se précipite ; on chauffe à ce moment jusqu'à décoloration complète, comme nous l'avons vu pour les dosages précédents. Quand l'iode ne se dégage plus et que la cornue est refroidie, on ajoute 40 à 50 c.c. d'eau distillée froide, aussitôt on voit la liqueur se troubler et les vapeurs violettes apparaître. On chauffe jusqu'à décoloration complète, on laisse l'appareil refroidir ; l'iode recueilli est titré à l'hyposulfite.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

Acide tartrique 0,10 ; acide iodique 10 c.c. acide sulfurique 20 c.c.

Trouvé hyposulfite 13 c.c., 7.

En reportant ce nombre dans l'équation précédente, nous avons :

$$13,7 \times 0,0127 \times 0,5787 = C^4 H^6 O^6$$

soit 99,31 pour 100.

Acide tartrique 0,10 ; acide iodique 10 c.c., acide sulfurique 15 c.c.

Trouvé hyposulfite 13 c.c. 6.

Ce qui nous a donné 98,5 pour 100 d'acide tartrique. Cette différence tient probablement à la plus faible proportion d'acide sulfurique ajoutée.

CONCLUSIONS

Des faits que nous venons d'exposer, il résulte que :

I. Les acides oxalique, malonique, succinique, malique et tartrique sont attaqués diversement par l'acide iodique, mais cette action devient régulière en présence de l'acide sulfurique ; et de plus la quantité d'acide sulfurique varie avec la nature de chacun de ces acides.

II. Il semble, si nous nous en tenons aux essais indiqués, qu'il existe une relation entre la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour l'oxydation complète de ces acides et leur constitution.

En effet, cette quantité dépend, du nombre de CH^2 contenus dans la molécule de ces acides, ainsi qu'il paraît résulter des dosages que nous décrivons.

III. Sur l'ensemble de ces derniers, nous avons établi une méthode de dosage des acides organiques étudiés ; cette méthode appliquée, comme nous l'avons vu, donne des nombres très voisins de la théorie, c'est-à-dire qu'elle rentre dans les dosages rigoureux.

IV. Ces dosages se trouvent ramenés à une détermination d'iode, mais nous aurions pu prendre pour base la quantité d'acide carbonique dégagé dans la réaction et le doser; toutefois l'opération, plus longue, ne présente pas d'avantages au point de vue de la précision, et telle est la raison pour laquelle nous avons donné la préférence à un dosage d'iode dont l'exactitude est admise par tous les chimistes.

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,
CROLAS.

Vu :
LE DOYEN
LORTET.

Vu et permis d'imprimer
LE RECTEUR
Président du Conseil de l'Université,
G. COMPAYRÉ

BIBLIOGRAPHIE

BÉHAL, sur les Anhydrides mixtes de l'acide formique (C. R., t. CXXVIII, p. 99)

CAUSSE (H.), Dosage de l'antimoine par voie volumétrique (C. R. t. CXXV, p. 1100 ; 20, 12, 18, 1897). Conférences de travaux pratiques de pharmacologie à la Faculté mixte de médecine et de pharmacie de Lyon, années 1897-1898. 1898-1899.

— Dosage de l'acide arsénieux (Conférences de travaux pratiques, années 1897-1898, 1898-1899.

— Dosage de l'acide urique (Conférences de travaux pratiques, janvier 1900).

— Combinaisons antimonio-phénoliques (thèse de doctorat ès sciences, Faculté des sciences de Paris, 18 juin 1898, p. 10).

DITTE, des Propriétés de l'acide iodique (C. R., t. LXX, p. 621).

CHRÉTIEN (Paul), Action de l'acide sulfurique et de l'iode sur l'acide iodique (C. R., t. CXXIII p. 814).

GAUTIER (Armand), sur le Dosage de l'oxyde de carbone dilué dans l'air (C. R., t. CXXVI p. 931 ; p. 793).

GOOK ET WALKER, Application de l'acide iodique au dosage des iodures (Americ. jornal of science, t. III, p. 293-301 et Bull. Soc. chimie, 3^e série, t. XVIII, p. 952).

HÉLIER, Recherches sur les combinaisons gazeuses (thèse de doctorat ès sciences, 13 mai 1896. p. 39).

MILLON, Annales de chimie et de physique (t. XII, p. 336).

- NICLOUX, Dosage chimique de l'oxyde de carbone contenu dans l'air, même à l'état de traces (C. R., t. CXXVI, p. 746).
- VALEUR (Amand), Procédé de dosage des paradiphénols (Bull. Soc. chimie, 3^e série, t. XIX, p. 738).
- VITALI, Recherches sur l'acide urique et la réaction de la murexide (Boll. Chim. Farm., t. III, p. 65 et Bull. Soc. chim., t. XX, p. 543).
-

